

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-054358

(43)Date of publication of application : 08.03.1988

(51)Int.Cl.

C07D201/04
B01J 29/04

(21)Application number : 62-003747

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.01.1987

(72)Inventor : SATO HIROSHI
HIROSE KENICHI
ISHII NORIO
UMADA YOICHI
TOSHIMA HIDETO
KITAMURA MASARU

(30)Priority

Priority number : 61 91596 Priority date : 21.04.1986 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF EPSILON-CAPROLACTAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound in high conversion and selectivity with a sufficient catalyst life, by subjecting cyclohexanone oxime to catalytic rearrangement reaction using a crystalline metallocsilicate catalyst having a specific silicon/metal atomic ratio.

CONSTITUTION: A crystalline metallocsilicate (except crystalline aluminosilicate) having ≥ 500 silicon/metal atomic ratio in the crystal skeleton and preferably $\leq 5\text{m}^2/\text{g}$ pore outer surface area is used as a catalyst and cyclohexanone oxime is subjected to catalytic rearrangement reaction under condition of $250\text{W}500^\circ\text{C}$, particularly $300\text{W}450^\circ\text{C}$ temperature and $0.1\text{W}100\text{hr}^{-1}$, particularly $5\text{W}40\text{hr}^{-1}$ raw material feed rate (WHSV) to afford the aimed compound. The oxime conversion is improved and catalyst life and selectivity for lactams are further improved by using the catalyst having the pore outer surface area within the above-mentioned range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-54358

⑬ Int. Cl.⁴
C 07 D 201/04
B 01 J 29/04

識別記号

庁内整理番号

7043-4C
Z-6750-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ϵ -カプロラクタムの製法

⑯ 特 願 昭62-3747

⑰ 出 願 昭62(1987)1月9日

優先権主張 ⑱ 昭61(1986)4月21日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭61-91596

㉑ 発 明 者 佐 藤 洋 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内

㉒ 発 明 者 廣 瀬 賢 一 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内

㉓ 発 明 者 石 井 典 生 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内

㉔ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉕ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ϵ -カプロラクタムの製法

2. 特許請求の範囲

(1) シクロヘキサノンオキシムより ϵ -カプロラクタムを製造するに当り、触媒として結晶骨格中のケイ素/金属原子比が500以上である結晶性メタロシリケート(但し、結晶性アルミノシリケートは除く)を用いることを特徴とする ϵ -カプロラクタムの製法。

(2) 結晶性メタロシリケートの細孔外表面積が5 m^2/g 以上である特許請求の範囲第1項記載の ϵ -カプロラクタムの製法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は ϵ -カプロラクタムの製法に関し、詳しくはシクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造するに当り、特定の結晶性メタロシリケート触媒を用いることを特徴とする ϵ -カプロラクタムの製法に関するものであ

る。

<従来技術>

ϵ -カプロラクタムはナイロン等の原料として用いられている重要な基幹化学原料であり、その製造方法としては従来より、触媒として硫酸を用い、液相下にシクロヘキサノンオキシムを転位させる方法が採用されている。

また触媒として固体酸を用い、気相下に転位させる方法も種々提案されている。例えばホウ酸系触媒(特開昭58-87686号、同46-12125号公報)、シリカ・アルミナ系触媒(英国特許第881,927号)、固体リン酸触媒(英国特許第881,926号)、複合金属化合物触媒(日本化学会誌(1977)41, 77)、Y型ゼオライト触媒(Journal of Catalysis 62, 47(1966))、結晶性アルミノシリケート触媒(特開昭57-139062号公報)等を用いる方法が知られている。

<発明が解決しようとする問題点>

前記の硫酸を用いる方法では多量の発煙硫酸

を必要とするのみならず硫酸を大量に副生するという問題、更には発煙硫酸による装置の腐食等の問題がある。

一方、このような問題点を解決する方法として、前記のような種々の固体酸を用いる方法が提案されているが、いずれの方法も目的物である ϵ -カプロラクタムへの反応選択率、触媒寿命あるいは触媒当りの生産性などの点で問題を残している。

例えば前記特開昭57-139062号公報には触媒として40~60のSi/Al原子比を有するZMS-5等の結晶性アルミノシリケートを用いる具体例が示されてはいるが、 ϵ -カプロラクタムへの選択率については全く記載されてはいない。一方、シクロヘキサノンオキシムの転化率は定量的と記載されてはいるものの、その場合の重量空間速度(以下WHSVと略称する)は約 2.5 hr^{-1} と著しく低く、また触媒寿命も15~20時間と短い結果が示されている。

本発明者らも該公報に記載されているような

見出すとともに、更に種々の検討を加え本発明に至った。

すなわち本発明はシクロヘキサノンオキシムより ϵ -カプロラクタムを製造するに当り、触媒として結晶骨格中のケイ素/金属原子比が500以上である結晶性メタロシリケート(但し、結晶性アルミノシリケートは除く)を使用することを特徴とする工業的に極めて優れた ϵ -カプロラクタムの製法を提供するものである。

結晶性メタロシリケートとしては、その結晶骨格中に金属元素を構成成分として含む結晶性ゼオライト系化合物であって、具体的には該金属がGa、Fe、B、Zn、Cr、Be、Co、La、Ti、Zr、Hf、V、Ni、Sb、Bi、Cu、Nb等から選ばれた少なくとも1種の元素を構成金属成分とする結晶性メタロシリケートが挙げられる。より具体的には、ゼオライト構造を有する結晶性のガロシリケート、フェロシリケート、ボロシリケート、ジंकシリケート、クロムシリケート、ベリリウムシリケート、コバルトシリケート、ランタ

ニウムシリケート、チタンシリケート、ジルコニウムシリケート、ハフニウムシリケート、バナドシリケート、ニッケルシリケート、アンチモンシリケート、ビスマスシリケート、銅シリケート、ニオブシリケートなどが挙げられる。かかる結晶性メタロシリケートには種々の結晶型が知られているが、いわゆるペンタシル型構造に属するものが特に好ましく用いられる。

本発明で使用する触媒は上記のような結晶性メタロシリケートであって、結晶骨格中のケイ素/金属原子比が500以上の高シリカ領域のものであるが、ケイ素/金属原子比は通常の分析手段、例えば原子吸光法、蛍光X線法等により求めることができる。ケイ素/金属原子比は500以上が必要であり、かかる高シリカ領域の結晶性メタロシリケートを用いることにより、反応成績が著しく向上する。特に ϵ -カプロラクタムへの選択率と触媒寿命が著しく向上する。

<問題点を解決するための手段>

本発明者らはこのような現状に鑑み、より優れた ϵ -カプロラクタムの製法を見出すべく、種々の結晶性メタロシリケート触媒について鋭意検討を重ねた結果、特定のケイ素/金属原子比を有する結晶性メタロシリケート触媒を使用すればオキシムの転化率およびラクタムへの選択率が著しく向上するのみならず触媒寿命も著しく伸び、その上生産性をも向上し得ることを

見出すとともに、更に種々の検討を加え本発明に至った。

すなわち本発明はシクロヘキサノンオキシムより ϵ -カプロラクタムを製造するに当り、触媒として結晶骨格中のケイ素/金属原子比が500以上である結晶性メタロシリケート(但し、結晶性アルミノシリケートは除く)を使用することを特徴とする工業的に極めて優れた ϵ -カプロラクタムの製法を提供するものである。

結晶性メタロシリケートとしては、その結晶骨格中に金属元素を構成成分として含む結晶性ゼオライト系化合物であって、具体的には該金属がGa、Fe、B、Zn、Cr、Be、Co、La、Ti、Zr、Hf、V、Ni、Sb、Bi、Cu、Nb等から選ばれた少なくとも1種の元素を構成金属成分とする結晶性メタロシリケートが挙げられる。より具体的には、ゼオライト構造を有する結晶性のガロシリケート、フェロシリケート、ボロシリケート、ジंकシリケート、クロムシリケート、ベリリウムシリケート、コバルトシリケート、ランタ

ニウムシリケート、チタンシリケート、ジルコニウムシリケート、ハフニウムシリケート、バナドシリケート、ニッケルシリケート、アンチモンシリケート、ビスマスシリケート、銅シリケート、ニオブシリケートなどが挙げられる。かかる結晶性メタロシリケートには種々の結晶型が知られているが、いわゆるペンタシル型構造に属するものが特に好ましく用いられる。

面積も反応成績に大きな影響を示す。特に細孔外表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合は触媒活性(オキシム転化率)を向上せしめるのみならず触媒寿命、ラクタムへの転化率をより一層向上せしめるので、細孔外表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いるのが好ましい。かかる結晶性メタロシリケートを走査型電子顕微鏡で観察したところ、その1次結晶粒径は 0.5μ 以下の細かなものになっており、この事が細孔外表面積の増加ひいては反応成績の向上と関連あるものと推定される。

細孔外表面積は、結晶性ゼオライトの結晶内細孔を有機または無機の分子で充填し、外部表面への窒素またはクリプトンの吸着量からBET法により細孔外表面積を算出すると云った通常の“細孔充填法”が採用される。この際細孔を充填する分子としては、ブタン、ヘキサン、ベンゼン等の有機分子や水を使う方法(日本触媒学会第7回(1984年)及び第8回(1985年)参照触媒討論会資料)あるいはゼオライトの水熱合成時に結晶化調整剤として使用した有

いることが大切であり、そのような高純度ケイ素源としては、例えばテトラアルキルシリケート、アエロジル、コロイダルシリカ、ケイ酸ソーダ(3号水ガラス)等を挙げることができる。また金属源としてはGa、Fe、B、Zn、Be、Cr、Co、Ti、La、Zr、Hf、V、Ni、Sb、Bi、Cu、Nbなどの酸化物、水酸化物、アルコキシ誘導体、硝酸塩、酢酸塩等が用いられる。

水熱合成して得られる結晶性メタロシリケートは通常、結晶化調整剤としての有機アミンカチオン及びアルカリ金属カチオン(Na^+ 、 K^+ 等)を含むので、空気中焼成して有機アミンカチオンを除去した後に、塩化アンモニア水や希塩酸水でイオン交換後再焼成して、 H^+ 型に変換したものを用いるか、あるいは、塩化アンモニア水や希塩酸水の代わりに、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等のアルカリ土類金属イオンを含む水溶液または La^{3+} 、 Ce^{3+} 等のランタノイド類金属イオンを含む水溶液でイオン交換し、各々対応する多価金属イオン交換型として使う事も出来る。

有アミンやテトラアルキルアンモニウムカチオンを利用する方法がある。

ここで後者の方法について補足説明すると、結晶性メタロシリケートを水熱合成で得るためには、通常、有機アミンやテトラアルキルアンモニウムカチオンを結晶化調整剤に使うが、水熱合成直後は、これ等の結晶化調整剤が生成ゼオライトの細孔を充填した形で存在する。従って水熱合成直後のゼオライトを 120°C 以下の温度で十分に乾燥しただけの状態ではBET表面積を測定すれば、その値は細孔外表面積に相当することになる。

本発明に使用される結晶性メタロシリケートは公知の方法、例えばJ. of Molecular Catalysis 31, 355~370(1985)、特開昭55-7598号公報、特開昭60-82719号公報等に準拠した方法により製造したものの中から選定することができる。

触媒を製造するにあたって、ケイ素源としては不純物A₂含量の極端に少ない高純度原料を用

次に本発明に於ける反応方法について述べる。反応は通常の固定床又は流動床方式の気相接触反応で行なう。原料のシクロヘキサノンオキシムは原料気化器を通して気化させ、気体状態で触媒床と接触反応せしめるが、その際、シクロヘキサノンオキシム単独で供給しても良いが、ベンゼンやトルエン溶液として希釈供給するのが好ましい。

ベンゼンもしくはトルエン溶液として供給、反応させる場合、反応キャリアーガスは使わなくてもよいが、 N_2 、 CO_2 等の不活性ガスをキャリアーガスとして用いてもよい。

キャリアーガスを使うとラクタムへの選択率を向上させる傾向が見られ、特に CO_2 キャリアーにその効果が著るしい。

接触転位反応温度は通常 $250^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ の範囲である。原料フィード速度は $\text{WHSV} = 0.1 \sim 100 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \text{ hr}^{-1}$ より好ましくは $5 \sim 40 \text{ hr}^{-1}$ の範囲から選ばれる。

長期間の使用によって活性の低下した触媒は、空気々流中450～550℃で焼成することにより容易に元の性能に復活でき、繰返し使用される。

反応混合物からの ϵ -カプロラクタムの単離は、例えば反応混合ガスを冷却して凝縮せしめ、次で蒸留あるいは再結晶などにより未反応原料等と分離される。

<発明の効果>

かくして ϵ -カプロラクタムが製造されるが、本発明によれば従来技術に比し、シクロヘキサノンオキシムの転化率が向上するのみならず、 ϵ -カプロラクタムへの選択率が著しく向上し、しかも触媒上の炭素析出も極めて少く触媒の寿命も著しく伸び、長期間にわたり高い成績で ϵ -カプロラクタムが得られる。即ち、触媒活性、選択性、寿命という工業触媒に必須の3要件がバランス良く保たれるのである。

また本発明によれば、より高いWHSVをも採用でき触媒当りの生産性を著しく向上し得る点、

℃迄昇温し、その温度に保持したまま400 r.p.m.以上での撹拌を50 hrs継続し水熱合成を行なった。水熱合成終了時のpHは11.66であった。

続いて、白色固体生成物を濾過し、濾液のpHが7付近になる迄、蒸留水で連続的に洗浄した。得られた結晶を120℃で16時間乾燥した。この段階の結晶を、窒素ガス吸着法によりBET表面積を測定したところ、細孔外表面積として1.9 m^2/g の値を得た。

この乾燥された結晶を更に500～550℃で4時間、空気々流下で焼成し、70 g の白色粉末状結晶を得た。このものの粉末X線回折の結果、ZSM-5と類似構造を有する結晶性ガロシリケートと特定された。原子吸光法による元素分析の結果、Si/Ga原子比=890であった。

この結晶10 g に5% $\text{-NH}_4\text{Cl}$ 水溶液100 g を加え、50～60℃で1時間イオン交換処理を行ない、続いてろ別した。このイオン交換

更には長期間の反応によって反応成績が低下した場合でも、触媒を空気中で焼成せしめることにより容易に元の反応成績に戻すことができ、触媒を繰返し使用できる点も本発明の利点である。

<実施例>

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらのみに限定されるものではない。

触媒調製例1 (高シリカ・ガロシリケートの合成)

1.5 g のテスナレス製オートクレーブに、高純度アエロジル(日本アエロジル社製、 $\text{Al} \leq 8.8 \text{ ppm}$)を70 g 、蒸留水を600 g 、テトラ n -プロピル-アンモニウムブロマイド34 g を溶かした水溶液150 ml 及び硝酸ガリウムを0.488 g を仕込み激しく撹拌した。更にカ性ソーダ7.4 g を溶かした水溶液100 ml を一気に加えた後、30分間激しく撹拌を行った。この混合ゲル溶液のpHは12.8であった。続いてオートクレーブを密閉した後、内温を190

処理を計4回行なった後、結晶を Cl^- が検出されなくなるまで蒸留水で洗浄した。続いて120℃、16時間乾燥した。得られた NH_4 型の結晶を、24～48 meshに造粒した後500℃、4時間、焼成し、H型のガロシリケートを得た。

尚このものの表面酸強度は、指示薬法で測定して $\text{pK}_a = -3$ であった。また350℃での4-メチルキノリン(以後4MQと略す)吸着量から計算した細孔外酸量は4.87 $\mu\text{当量/g}$ であった。

実施例1 (固定床気相反応による触媒活性テスト)

長さ32 cm 、内径1 cm の石英ガラス製反応管中に、触媒調製例1で調製した24～48メッシュ粒径のH型ガロシリケート触媒を0.6 g (1.04 ml)充填し、 N_2 気流下350℃で1時間予熱処理した。次いで8.0 wt%シクロヘキサノンオキシム/ベンゼン溶液をWHSV(重量空間速度)=11.7 hr^{-1} の速度で気化器を通してフィードし反応させた。触媒床の温度(反応温度)は350℃であった。

反応生成物は水冷下トラップして捕集し、ガスクロマトグラフィー（カラム：20% silicone SE-30 / chromosorb AW-DMCS (60/80M) 2 m : glass column、内部標準：ブノイドキメン）にて分析した。

得られた結果を表-1に示す。

表 - 1

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.3	94.6	61.9	65.5
2.3	88.7	64.0	72.2
3.3	84.5	62.5	74.0
4.3	81.4	59.4	73.0
5.3	78.0	59.5	76.8
6.3	76.0	56.7	74.6
7.3	73.2	57.0	77.8
8.3	71.1	56.0	78.6
9.3	70.0	55.3	79.0
10.3	69.6	54.6	78.5
11.3	68.8	55.0	80.0
12.3	68.5	54.5	79.5

触媒調製例2 (高シリカ・ガロシリケートの合成)

1.5 gのステンレス製オートクレーブに、高純度のテトラエチルオルソシリケート ($Al < 10$ ppm以下) を100 g、10%の水酸化テトラ-n-プロピルアンモニウム水溶液を217.5 gを仕込みよく攪拌した。この混合液に、予め調製した硝酸ガリウムのエチレングリコール溶液 214.9 g ($Ga(NO_3)_3$ を100 g含む) を加え、30分間攪しく攪拌した。尚、混合溶液のpHは12.5であった。オートクレーブのフタを締めつけた後、内温を105℃に保った。同時に、400 r.p.m以上の回転で攪拌を行ないながら、120時間、水熱合成を行なった。オートクレーブの圧力は2~2.5 atmに達した。尚水熱合成終了時のpHは11.88であった。

続いて、触媒調製例1の後半部に準じて濾過洗浄、乾燥を行ない、この段階でBET表面積を測定したところ、細孔外表面積として、9.3 m^2/g の値を得た。この乾燥された結晶を更に、500~550℃で4時間空気中下焼成し、28

gの粉末状白色結晶を得た。このものの粉末X線回折の結果ZSM-5と類似構造を有する結晶性ガロシリケートと同定された。

原子吸光法による元素分析の結果、Si/Ga原子比=2.030であった。触媒調製例1に準じ NH_4Cl イオン交換、洗浄、焼成を経てH型ガロシリケートを得た。尚このものの表面酸強度は指示薬法で測定して $pK_a = -3.0$ を示し、又4 M $NaOH$ の吸着量から計算された細孔外酸量は3.9 μ 当量/gであった。

実施例2

触媒調製例2で調製した24~48メッシュ粒径のH型結晶性ガロシリケート触媒を用いる他は実施例1と同様に転位反応を行なった。得られた結果を表-2に示す。

表 - 2

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.3	100	76.5	76.5
2.3	100	80.0	80.0
3.3	100	81.1	81.1
4.3	100	80.4	80.4
5.3	100	81.1	81.1
6.3	100	82.2	82.2
7.3	100	80.6	80.6
8.3	100	80.8	80.3
9.5	100	82.6	82.6
10.5	100	84.5	84.5
11.5	100	83.2	83.2
13.5	100	84.4	84.4

触媒調製例3

硝酸ガリウムに代えて塩化第二鉄(無水)3.9 gを用いる他は、触媒調製例2に準じて水熱合成を行なった。濾過、洗浄、乾燥を行ない、こ

表 - 3

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオ キシム転化率(%)	ε-カプロラクタム 収 率 (%)	ε-カプロラクタム 選 択 率 (%)
1.3	10.0	82.0	82.0
2.3	-	82.2	82.2
3.3	-	82.8	82.8
4.3	-	81.8	81.8
6.3	-	82.1	82.1
8.3	-	83.9	83.9
9.3	-	83.5	83.5
11.3	-	83.5	83.5
12.3	-	84.2	84.2
13.3	-	82.4	82.4
14.3	-	82.8	82.8
15.3	-	83.5	83.5

の段階でBET表面積を測定したところ、細孔外表面積として、7.3 m²/gの値を得た。このものを焼成し28 gの粉末状白色結晶を得た。X線回折の結果、ZSM-5と類似構造を有する結晶性フェロ・シリケートと判定された。原子吸光法による元素分析の結果、Si/Fe原子比=1.600であった。

次いで触媒調製例1に準じNH₄Clイオン交換、洗浄、焼成を経てH型フェロ・シリケートを得た。尚このものの表面酸強度は指示薬法で測定してpKa=-3.0を示し、また4 M Qの吸着量から計算された細孔外酸量はほぼ零であった。

実施例3

触媒調製例3で調製した24~48メッシュ粒径のH型結晶性フェロ・シリケート触媒を用いる他は、実施例1と同様に転位反応を行なった。得られた結果を表-3に示す。

実施例4 (高いWHSV条件での反応)

長さ82 cm、内径1 cmの石英ガラス製反応管中に、触媒調製例1で調製した24~48メッシュ粒径のH型結晶性ガロ・シリケート触媒0.3

g (0.5 ml)を充填し、350℃でN₂気流下、1 hr. 予熱処理した。次いで8 wt%シクロヘキサノンオキシム/ベンゼン溶液WHSV=38.5⁻¹の速度で気化器を通して供給し、反応させた。触媒床の温度は350℃であった。反応生成物は水冷下トラップして捕集し、ガスクロマトグラフィにて分析した。得られた結果を表-4に示した。

表 - 4

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオ キシム転化率(%)	ε-カプロラクタム 収 率 (%)	ε-カプロラクタム 選 択 率 (%)
1.3	87.6	66.9	76.4
2.3	72.3	56.7	78.4
3.3	63.2	47.0	74.4
4.3	54.8	42.2	77.0
5.3	49.9	37.3	74.9
6.3	43.4	34.5	79.4
7.3	42.0	32.8	78.1

実施例5

触媒調製例2で調製した24~48メッシュ粒径のH型結晶性ガロ・シリケートを触媒に用いる他は実施例4に準じ転位反応を行なった。得られた結果を表-5に示す。

表 - 5

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオ キシム転化率(%)	ε-カプロラクタム 収 率 (%)	ε-カプロラクタム 選 択 率 (%)
1.3	99.8	82.1	82.3
2.3	99.1	85.0	85.8
3.3	97.6	84.5	86.6
4.3	94.7	81.7	86.3
5.3	93.2	78.7	84.4
6.3	90.5	79.3	87.6

触媒調製例4

硝酸ガリウムに代えてコバルト(Ⅱ)アセチルアセトナート(Co(AcAc)₂) 85 mgを用いる他は、触媒調製例-2に準じて水熱合成を行なった。冷却、洗浄、乾燥を行ない、この段階でBET表面積を測定したところ、細孔外表面積として

表 - 6

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオ キシム転化率(%)	ϵ -カプロラクタム 収 率 (%)	ϵ -カプロラクタム 選 択 率 (%)
1.3	100	82.6	82.6
2.3	100	81.8	81.8
3.3	99.7	82.4	82.6
4.3	99.2	83.3	84.0
5.3	98.2	81.1	82.6
6.3	97.1	80.1	82.5

1 0.7 ml/g の値を得た。このものを焼成し 28 g の粉末状白色結晶を得た。

X線回折の結果、ZSM-5 と類似構造を有する結晶性コバルトシリケートと同定された。原子吸光法における元素分析の結果、コバルト Si/Co 原子比 = 1.310 であった。触媒調製例 - 1 に準じ NH_4Cl イオン交換、洗浄、焼成を経て H 型コバルトシリケートを得た。尚、このものの表面酸強度は指示薬法で測定したところ $\text{pKa} = +3.3$ を示し、又、4 M の吸着から計算された細孔外酸量は 2.5 μ 当量/g であった。

実施例 6

触媒調製例 - 4 で調製した 24 ~ 48 メッシュ粒径の H 型結晶性コバルトシリケートを触媒に用いる他は実施例 4 に準じ、転位反応を行なった。得られた結果を表 - 6 に示す。

触媒調製例 5、6 および 7

触媒調製例 1 に於ける硝酸ガリウムの量を表 - 8 に示す量に変わる他は、触媒調製例 1 と同様に水熱合成、乾燥、焼成、 NH_4Cl イオン交換、乾燥、焼成を行ない Si/Ga 比の異なる H 型結晶性ガロシリケートを得た。得られた結果を表 - 7 に示す。

表 - 7

触媒調製例	硝酸ガリウム仕込み量 (g)	ガロ・シリケート中の Si/Ga (原子比)	細孔外表積 (m ² /g)	細孔外酸量 ($\mu\text{eq/g}$)	細孔外酸度 (Ho)
5	0.135	3.490	2.2	1.20	-3.0
6	0.97	450	2.0	6.41	-3.0
7	8.78	50	2.5	22.8	-5.6

実施例 7

触媒調製例 5 で調製した 24 ~ 48 メッシュ粒径の H 型結晶性ガロシリケートを触媒に用いる他は、実施例 4 に準じ転位反応を行なった。得られた結果を表 - 8 に示す。

表 - 8

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオ キシム転化率(%)	ϵ -カプロラクタム 収 率 (%)	ϵ -カプロラクタム 選 択 率 (%)
1.3	68.0	52.0	76.5
2.3	58.2	44.9	77.2
3.3	52.3	39.0	74.5
4.3	49.0	36.8	75.0
5.3	47.4	35.1	74.0
6.3	44.0	31.7	79.0
7.3	44.0	34.5	78.5

触媒調製例 8

触媒調製例 1 における硝酸ガリウムに代えて、硫酸アルミニウム [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$] を 0.68 g 用いる他は触媒調製例 1 に準じて水熱合成、乾燥、焼成、 NH_4Cl イオン交換、焼成を経て、H 型の結晶性アルミノシリケートゼオライト (ZSM-5) を得た。このものの Si/Al 原子比は 49.2 であった。

比較例 1

触媒調製例 8 で調製した 24 ~ 48 メッシュ粒径の H 型結晶性アルミノシリケート (ZSM-5) を触媒に用いる他は、実施例 4 に準じ転位反応を行なった。得られた結果を表 - 9 に示す。

表 - 9

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオ キシム転化率(%)	ϵ -カプロラクタム 収 率 (%)	ϵ -カプロラクタム 選 択 率 (%)
1.3	68.5	34.3	50.1
2.3	24.1	13.2	53.4
3.3	14.3	7.7	53.8

比較例 2

触媒調製例 6 で調製した 24 ~ 48 メッシュ粒径の Si/Ga 原子比 = 450 の H 型結晶性ガロシリケートを触媒に用いる他は実施例 4 に準じ、転位反応を行なった。得られた結果を表 - 10 に示す。

表 - 10

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.8	44.0	24.5	55.8
2.3	36.2	22.8	68.0
3.3	32.7	21.2	64.8
4.3	30.0	20.8	67.6
5.3	28.8	19.1	67.4
6.3	28.0	18.5	66.0
7.3	26.9	17.5	65.2

比較例 3

触媒調製例 7 で調製した 24 ~ 48 メッシュ粒径の Si/Ga 原子比 = 50 の H 型結晶性ガロシリケートを触媒に用いる他は、実施例 4 に準じ、転位反応を行った。得られた結果を表 - 11 に示す。

表 - 11

経過時間 (hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ε-カプロラクタム収率 (%)	ε-カプロラクタム選択率 (%)
1.3	58.5	26.3	45.0
2.3	40.0	16.3	40.7
3.3	35.3	12.8	36.0
4.3	28.5	10.1	35.4

触媒調製例 9

1.5 l のステンレス製オート・クレープに、10%の水酸化テトラ-n-プロピルアンモニウム水溶液 217.5 g、エタノール 214 g、酸化ニオブ・NH₃錯体 107.5 gを含む水溶液 2 ml、高純度のテトラエチルオルソシリケート (Al < 10 ppm 以下) 100 gをこの順に仕込み、1時間、よく攪拌した。この混合液の pH は 12.5 であった。オートクレープのフタを閉め、内温を 105℃に保ち、400 r.p.m 以上の回転で攪拌を行ないながら、48時間水熱合成を行なった。オートクレープの圧力は約 2.5 気圧に達した。

水熱合成終了後、触媒調製例 1 の後半部に準じて、濾過、洗浄、乾燥を行ない、この段階で BET 表面積を測定したところ、細孔外表面積として 10.0 m²/g の値を得た。この乾燥された結晶を更に 500 ~ 550℃で4時間空気中流下焼成し、28.4 g の粉末状白色結晶を得た。このものの粉末 X 線回折の結果、ZSM-5 と

類似構造を有するニオブ・シリケートと同定された。原子吸光法による元素分析の結果、Si/Nb 原子比 = 2.964 であった。触媒調製例 1 に準じ、NH₄Cℓイオン交換、洗浄、焼成を経て H 型ニオブ・シリケートを得た。尚このものの表面酸強度は指示薬法で pKa = + 1.5 を示し、又 4 M ℄の吸着量から計算された細孔外容量は 1.97 μ当量/g であった。

触媒調製例 10 ~ 13

触媒調製例 9 に於ける酸化ニオブ・NH₃錯体に代えて、表 - 12 に示す各元素含有化合物を所定量用いる他は、触媒調製例 9 に準じて、各メタロシリケート・ゼオライト触媒を調製した。得られた結晶は X 線回折の結果、ZSM-5 と類似構造を有する事が確認された。各メタロシリケートの分析値を表 - 12 に示す。

表 - 1 2

触媒調製例	添加化合物		メタロシリケート中のSi/M比(原子比)	細孔外表面積(m ² /g)	細孔外酸量(μeq/g)	細孔外酸強度(Ho)
	化学式	添加量(g)				
10	H ₃ BO ₃	14.8	3.020	15.0	1.08	-3.0
11	Ga(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	100.3	1.986	16.9	4.50	+1.5
12	Bi(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	113.0	2.170	16.6	1.07	-3.0
13	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	64.2	2.410	17.0	0.45	-3.0

実施例 8 ~ 1 2

触媒調製例 9 ~ 1 3 で調製した、24 ~ 48 メッシュ粒径の H 型結晶性メタロシリケートを触媒に用いる他は、実施例 4 に準じて転位反応を行なった。得られた結果を表 - 1 3 ~ 1 7 に示す。

表 - 1 3. 触媒調製例 9 のニオブ・シリケート触媒による

反応結果

経過時間(hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ε-カプロラクタム収率(%)	ε-カプロラクタム選択率(%)
1.3	99.8	82.0	82.2
2.3	99.5	86.9	87.3
3.3	98.9	87.1	88.1
4.3	97.2	87.0	89.5
5.3	96.7	84.0	86.8
6.3	95.3	83.6	87.7

表 - 1 4. 触媒調製例 1 0 のボロン・シリケート触媒による

反応結果

経過時間(hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ε-カプロラクタム収率(%)	ε-カプロラクタム選択率(%)
1.3	100	82.4	82.4
2.3	99.7	84.7	85.0
3.3	99.3	85.7	86.3
4.3	98.8	83.7	84.7
5.3	97.9	83.0	84.8
6.3	97.0	83.0	85.5

表 - 1 5. 触媒調製例 1 1 のガロ・シリケート触媒による

反応結果

経過時間(hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ε-カプロラクタム収率(%)	ε-カプロラクタム選択率(%)
1.3	99.7	81.7	81.9
2.3	99.2	81.4	82.1
3.3	98.4	82.2	83.5
4.3	97.4	82.5	84.7
5.3	95.9	84.2	87.8
6.3	95.0	80.0	84.2

表 - 1 7 触媒調製例 1 3 のジルコノ・シリケート触媒による

反応結果

経過時間(hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ε-カプロラクタム収率(%)	ε-カプロラクタム選択率(%)
1.3	100	82.9	82.9
2.3	100	84.1	84.1
3.3	99.7	83.6	83.9
4.3	99.4	86.6	87.1
5.3	98.9	86.6	87.6
6.3	98.3	86.7	88.2

表 - 1 6. 触媒調製例 1 2 のビスマス・シリケート触媒による

反応結果

経過時間(hrs)	シクロヘキサノンオキシム転化率(%)	ε-カプロラクタム収率(%)	ε-カプロラクタム選択率(%)
1.3	99.3	79.5	80.1
2.3	98.3	80.3	81.7
3.3	97.1	80.4	82.8
4.3	95.0	79.9	84.1
5.3	94.7	79.1	83.5
6.3	93.6	78.6	84.0

第1頁の続き

⑫発明者	馬田	洋一	大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 内	住友化学工業株式会社
⑬発明者	戸島	秀人	大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 内	住友化学工業株式会社
⑭発明者	北村	勝	大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 内	住友化学工業株式会社